

## PRODUCTION OF COPOLYESTER

**Publication number:** JP7207011  
**Publication date:** 1995-08-08  
**Inventor:** YASUE KENJI; SHIBA YOSHITO; YOSHIDA TOMOMI  
**Applicant:** UNITIKA LTD  
**Classification:**  
- **International:** **C08G63/60; C08G63/82; C08G63/00;** (IPC1-7):  
C08G63/82; C08G63/60  
- **European:**  
**Application number:** JP19940015780 19940114  
**Priority number(s):** JP19940015780 19940114

**Report a data error here**

### Abstract of JP7207011

**PURPOSE:** To produce a liq. crystal copolyester with excellent characteristics by subjecting a polyester comprising specific units and an arom. hydroxycarboxylic acid to acidolysis, then acetylation, and polycondensation successively. **CONSTITUTION:** A copolyester comprising units of formula I (wherein R1 is an arom. or aliph. group; and R2 is an aliph. or alicyclic group) and units derived from an arom. hydroxycarboxylic acid of formula II (wherein Ar is an arom. group) in a molar ratio of (5:95)-(60:40) is produced by thermally melt mixing a polyester comprising units of formula I with the acid of formula II in the presence of a Broensted acid catalyst to conduct acidolysis subjecting the reaction product to acetylation in the presence of an acetylating agent and then to polycondensation under a reduced pressure. A polyalkylenephénylene ester is suitable as the polyester, and a suitable arom. hydroxycarboxylic acid is a p-oriented acid. A specified amt. of a Broensted acid catalyst, such as hydrochloric acid, phosphoric acid, or monochloroacetic acid, is used. Thus, a liq. crystal copolyester is produced at a low cost.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-207011

(43) 公開日 平成7年(1995)8月8日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

C 0 8 G 63/82  
63/60

識別記号

N P S

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平6-15780

(22) 出願日 平成6年(1994)1月14日

(71) 出願人 000004503

ユニチカ株式会社

兵庫県尼崎市東本町1丁目50番地

(72) 発明者 安江 健治

京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株式会社中央研究所内

(72) 発明者 志波 賢人

京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株式会社中央研究所内

(72) 発明者 吉田 朋未

京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株式会社中央研究所内

(54) 【発明の名称】 共重合ポリエステル製造法

(57) 【要約】

【目的】 ポリエステルと芳香族ヒドロキシカルボン酸とを原料として高品質で、耐熱性と機械的特性に優れた液晶性共重合ポリエステルの安価に製造する。

【構成】 式①で表される単位からなるポリエステルと式②で表される芳香族ヒドロキシカルボン酸とを、プレnstेटド酸系触媒（スルホン酸系触媒を除く）の存在下に、加熱、熔融混合してアシドリス反応を行い、ポリエステルフラグメントを形成させ、次いで、アセチル化剤を加えてアセチル化反応とアシドリス反応とを行い、最後に、反応系を減圧にして重縮合反応を行う。

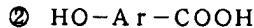
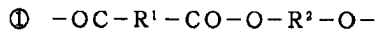
①  $-OC-R^1-CO-O-R^2-O-$

②  $HO-Ar-COOH$

〔 $R^1$  は芳香族又は脂肪族基、 $R^2$  は脂肪族又は脂環族基、 $Ar$  は芳香族基を示す。〕

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 式①で表される単位と式②で表される芳香族ヒドロキシカルボン酸の残基単位とからなり、それらのモル比が5/95~60/40である共重合ポリエステルを製造するに際し、次の3段階の反応を順次行うことを特徴とする共重合ポリエステルの製造法。



〔R<sup>1</sup> は芳香族又は脂肪族基、R<sup>2</sup> は脂肪族又は脂環族基、Arは芳香族基を示す。〕

## 第1段階

所定の割合の式①で表される単位からなるポリエステルと式②で表される芳香族ヒドロキシカルボン酸とを、プレステッド酸系触媒（スルホン酸系触媒を除く）の存在下に、加熱、熔融混合してアシドリス反応を行い、ポリエステルフラグメントを形成させる。

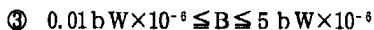
## 第2段階

アセチル化剤を加えてアセチル化反応を行う。

## 第3段階

反応系を減圧にして重縮合反応を行う。

【請求項2】 第1段階におけるプレステッド酸系触媒の量を式③を満足する量S（モル）とする請求項1記載の方法。



〔bは原料として用いる芳香族ヒドロキシカルボン酸のモル数、Wは原料として用いる芳香族ヒドロキシカルボン酸に含まれるアルカリ金属の量をppmで表した数である。〕

【請求項3】 プレステッド酸系触媒が、塩酸、臭化水素、ヨウ化水素、硝酸、リン酸、モノクロル酢酸、ジクロル酢酸及びトリクロル酢酸から選ばれた化合物である請求項1又は2記載の方法。

【請求項4】 第1段階のアシドリス反応を加圧下に行う請求項1、2又は3記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、サーモトロピック液晶性を示す共重合ポリエステルの製造法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、ポリエチレンテレフタレートで代表されるポリエステルは、繊維、フィルム及び成形品等として広く使用されているが、曲げ弾性率を始めとする種々の機械的特性が不十分であるため、高物性を要求される分野には適さなかった。

【0003】 近年、強度、剛性、耐熱性及び耐薬品性等の優れた成形品を与える素材としてサーモトロピック液晶性を示す共重合ポリエステルが種々開発されている。なかでも、エチレンテレフタレート単位とp-ヒドロキシ安息香酸の残基単位とからなる液晶性共重合ポリエ

テルは、比較的安価で、かつ流動性のよい液晶性ポリエステルとして注目されている。この共重合ポリエステルは、従来、特公昭56-18016号公報に開示されているように、まず、ポリエチレンテレフタレートとp-アセトキシ安息香酸とを熔融混合してアシドリス反応を行ってポリエステルフラグメントを形成させた後、減圧して重縮合反応を行って高粘度の共重合ポリエステルとする方法で製造されている。この方法では、予めp-ヒドロキシ安息香酸とアセチル化剤とを反応させてp-アセトキシ安息香酸とする工程が必要でコスト高になるとともに、p-アセトキシ安息香酸は昇華性が高いため、製造装置の配管等を閉塞させて生産性が悪いといった問題があった。

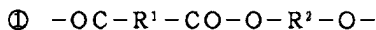
【0004】 このような問題を解消する方法として、特公平4-66892号公報には、直接p-ヒドロキシ安息香酸を用いる方法が提案されている。しかし、p-ヒドロキシ安息香酸は熱的に非常に不安定であり、高温に曝されるとヒドロキシル基間の脱水反応によってエーテル結合が生成して、ポリマーの特性が損なわれたり、脱炭酸反応によってフェノールが発生して、ポリマーを着色させたり、原料のモルバランスが崩れて目的とする共重合ポリエステルが得られなかったりするという問題があった。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、ポリエステルと芳香族ヒドロキシカルボン酸とを原料として、高品質で、耐熱性及び機械的特性に優れた液晶性共重合ポリエステルの安価に製造する方法を提供しようとするものである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明は、上記の課題を解決するもので、その構成は次のとおりである。式①で表される単位と式②で表される芳香族ヒドロキシカルボン酸の残基単位とからなり、それらのモル比が5/95~60/40である共重合ポリエステルの製造法。



〔R<sup>1</sup> は芳香族又は脂肪族基、R<sup>2</sup> は脂肪族又は脂環族基、Arは芳香族基を示す。〕

## 第1段階

所定の割合の式①で表される単位からなるポリエステルと式②で表される芳香族ヒドロキシカルボン酸とを、プレステッド酸系触媒（スルホン酸系触媒を除く）の存在下に、加熱、熔融混合してアシドリス反応を行い、ポリエステルフラグメントを形成させる。

## 第2段階

アセチル化剤を加えてアセチル化反応を行う。

## 第3段階

反応系を減圧にして重縮合反応を行う。

【0007】以下、本発明について詳細に説明する。本発明において製造する共重合ポリエステルは、式①で表される単位と式②で表される芳香族ヒドロキシカルボン酸の残基単位とのモル比が5/95~60/40、好ましくは15/85~60/40のものである。この範囲を外れたものでは、液晶性を示さなかったり、機械的特性等の劣ったものとなり、好ましくない。

【0008】本発明においては、原料として、式①で表される単位からなるポリエステルと式②で表される芳香族ヒドロキシカルボン酸とを用いる。本発明における原料ポリエステルは、芳香族又は脂肪族ジカルボン酸成分と脂肪族又は脂環族ジオール成分とから得られるものであり、低重合体（オリゴマー）でもよいが、末端水酸基量の多いオリゴマーは、エーテル結合化合物が生成し易いため、好ましくない。

【0009】ジカルボン酸の具体例としては、テレフタル酸、イソフタル酸、4,4-ジフェニルジカルボン酸、ビス（4-カルボキシルフェニル）エーテル、1,2-ビス（4-カルボキシルフェノキシ）エタン、1,5-, 2,6-又は2,7-ナフタレンジカルボン酸、コハク酸、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、1,12-ドデカンジカルボン酸、p-又はm-キシリレンジカルボン酸等が挙げられる。

【0010】また、ジオールの具体例としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、2,4-ジメチル-2-ヘキセン-1,3-ジオール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、2,2,4-トリメチル-1,6-ヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサンジメタノール等を挙げることができる。

【0011】本発明において最も好適に用いられるポリエステルは、ポリアルキレンフェニレンエステルであり、具体的にはポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート、ポリシクロヘキシレンジメチレンテレフタレート等がある。

【0012】また、本発明における芳香族ヒドロキシカルボン酸は、基本的には生成するサーモトロピック液晶性を示す共重合ポリエステルの剛直性を担うためp-配向性のものが好ましく、具体的にはp-ヒドロキシ安息香酸、2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸、1-ヒドロキシ-5-ナフトエ酸、1-ヒドロキシ-4-ナフトエ酸等が挙げられる。ただし、生成する共重合ポリエステルのサーモトロピック液晶性が損なわれない限り、m-又はo-配向の芳香族ヒドロキシカルボン酸化合物を用いてもよい。

【0013】また、アセチル化剤としては、通常、無水

酢酸が用いられ、芳香族ヒドロキシカルボン酸に対して1~1.5倍モル程度添加される。

【0014】本発明におけるプレステッド酸系触媒は、p-トルエンスルホン酸や硫酸等のスルホン酸系触媒を除いたものであり、具体的には、塩酸、臭化水素、ヨウ化水素、硝酸、リン酸、モノクロル酢酸、ジクロル酢酸及びトリクロル酢酸等が挙げられる。

【0015】プレステッド酸系触媒の添加量は、好ましい反応速度を得るために、原料の芳香族ヒドロキシカルボン酸中に含まれるアルカリ金属（具体的にはナトリウム及びカリウム）の量と、原料として用いる芳香族ヒドロキシカルボン酸のモル数との合計によって規定される式③の範囲の量とすることが望ましい。

$$\textcircled{3} \quad 0.01bW \times 10^{-6} \leq B \leq 5bW \times 10^{-6}$$

〔Bは第1段階におけるプレステッド酸系触媒の量（モル）、bは原料として用いる芳香族ヒドロキシカルボン酸のモル数、Wは原料として用いる芳香族ヒドロキシカルボン酸に含まれるアルカリ金属の量をppmで表した数である。〕触媒の添加量があまり少なれば効果が乏しく、多すぎると重縮合反応時に反応の暴走による系内内容物の吹き上がりが発生して、好ましくない。特に好ましいプレステッド酸系触媒の添加量は、次式を満足する量である。

$$0.1bW \times 10^{-6} \leq B \leq 3bW \times 10^{-6}$$

【0016】第1段階においては、目的の共重組成となるように原料ポリエステルに芳香族ヒドロキシカルボン酸を添加し、プレステッド酸系触媒存在下に加熱して熔融混合し、アシドリシス反応を行う。加熱温度は150~350℃、好ましくは200~250℃の範囲で選ばれる。加熱温度を350℃を超える高温にするとポリエステルの熱分解が起こる可能性があり、また、150℃未満では反応速度が著しく低下するので長時間を要するため、好ましくない。

【0017】また、この第1段階でのアシドリシス反応は、常圧で行ってもよいが、加圧下で行うことが好ましい。すなわち、0.1kg/cm<sup>2</sup>以上、好ましくは0.1~8kg/cm<sup>2</sup>、最適には1~4kg/cm<sup>2</sup>の窒素ガス、炭酸ガスあるいは水蒸気の圧力下で反応を行うのが望ましい。この反応を加圧下で行うと、芳香族ヒドロキシカルボン酸の脱炭酸反応や芳香族ヒドロキシカルボン酸のヒドロキシル基と原料ポリエステルの末端ヒドロキシル基とからの脱水反応等が抑制され、フェノール化合物の生成やエーテル結合化合物の生成が少なく、より高品質の共重合ポリエステルが得られる。なお、ポリエステルに対する芳香族ヒドロキシカルボン酸の添加は、一段で行っても多段階で又は連続的に行ってよい。

【0018】第2段階では、第1段階の反応で形成されたポリエステルフラグメントにアセチル化剤（無水酢酸）を添加し、アセチル化反応を行う。この反応は、通常、常圧下、温度120~150℃、反応時間1~2時間の

条件で行われる。

【0019】最後の第3段階では、反応系を減圧にして副生成物(酢酸)の留出を促進させ、留出終了後、系内温度を適宜に上昇させ、所定の粘度の共重合ポリエステルが得られるまで重縮合反応を行う。重縮合反応は、通常、温度 260~330℃で、徐々に減圧し、最終的に1トル以下の圧力下で、1~4時間程度行われる。

【0020】なお、必要に応じて、酢酸亜鉛や酢酸第一銅等のような公知の重縮合反応触媒を併用することにより反応を効率よく行わせることができる。

【0021】

【作用】前述のように、芳香族ヒドロキシカルボン酸は、熱的に不安定で、高温の反応系に添加するとエーテル化反応等の副反応や脱炭酸反応等の熱分解反応をひき起こし、共重合ポリエステルの特性を低下させたり、モルバランスを崩して高重合体が得られ難くしたりするという問題があった。しかるに、第1段階の反応に際して、従来の酢酸第一銅等のような金属化合物触媒に代えて、プレnstेटド酸系触媒を使用するとこのような副反応や熱分解反応が抑制され、品質の優れた共重合ポリエステルが得られるのである。

【0022】特に、プレnstेटド酸系触媒の量を式③の範囲とすることにより、顕著な効果が奏される。この特定量のプレnstेटド酸系触媒を用いた場合の特別の効果は、次のような理由によるものと思われる。芳香族ヒドロキシカルボン酸は、一般に芳香族ヒドロキシ化合物と炭酸ガスとから、アルカリ金属を触媒として合成される。こうして合成された芳香族ヒドロキシカルボン酸には必ず一定量のアルカリ金属が残存しており、芳香族ヒドロキシカルボン酸が高温条件下に曝された場合には、アルカリ金属は逆反応の触媒にもなり得る。すなわち、残存アルカリ金属は芳香族ヒドロキシカルボン酸の脱炭酸反応の触媒にもなり、共重合ポリエステルの製造工程中にこの反応を促進し、重縮合反応を阻害するものと考えられる。

【0023】プレnstेटド酸系触媒は、芳香族ヒドロキシカルボン酸に含まれるアルカリ金属を中和し、その脱炭酸反応の触媒効果を減殺する作用と共重合ポリエステルの重縮合触媒としての作用とを有し、原料の芳香族ヒドロキシカルボン酸中に含まれるアルカリ金属の量に

エチレンテレフタレート (PETの繰返し単位) :	192
p-ヒドロキシ安息香酸 (PHB) :	138
6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸 (6H2B) :	188
トリクロル酢酸 (TCA) :	236
リン酸 (PA) :	98

試験片の調製は、次のようにして行った。共重合ポリエ

\*なったり(プレnstेटド酸系触媒過剰の場合)、逆に反応速度が著しく低下するという現象(プレnstेटド酸系触媒過小の場合)が防止され、共重合ポリエステルが安定して製造されるものと考えられる。

【0024】

【実施例】次に、実施例により、本発明の方法を具体的に説明する。なお、特性値の測定法等は、次のとおりである。

融点 (Tm)

10 バーキンエルマー社製示差熱量計 DSC-7型を用い、昇温速度20℃/分で測定した。

見かけの溶融粘度 ( $\eta$ )

島津製作所の高化式フローテスターCFT-500を用い、250℃又は300℃でポリマーを吐出させて、その吐出量Q (ml/sec) から次式によって見かけの溶融粘度 ( $\eta$ ) を算出した。

$$\eta = \pi R^4 P / 8 l Q$$

[l : ノズルの長さ (cm), R : ノズルの半径 (cm), P : ノズルより押し出す際の圧力 (dyne/cm<sup>2</sup>)]

20 各試料につきノズルより押し出す圧力Pを変化させ見かけの剪断速度と見かけの溶融粘度との関係を求める。そして、見かけの剪断速度が10<sup>-3</sup>のときの見かけの溶融粘度の計算値をその代表値とした。

熱変形温度 (HDT)

ASTM D-648に準じて測定を行い、18.6kg/cm<sup>2</sup>における測定値を示した。

曲げ弾性率 (BM)

ASTM D-790に準じて測定した。

アイゾット衝撃強度 (IZ)

30 ASTM D-256に準じて測定した。

アルカリ金属の含有量

芳香族ヒドロキシカルボン酸に含まれるアルカリ金属は、原子吸光度法によって定量した。(いずれの場合もナトリウム及びカリウムが検出された。アルカリ金属の量としてはこの合計量をppmで表した。)

【0025】なお、実施例及び比較例で用いたポリエチレンテレフタレート (PET) は、フェノールとテトラクロルエタンとの等重量混合物を溶媒とし、温度25℃で測定した極限粘度が0.71のものである。また、実施例及び比較例ではアセチル化剤として無水酢酸を用い、これを芳香族ヒドロキシカルボン酸に対して1.3倍モル量を反応系に加えた。なお、実施例及び比較例に用いた各原料のモル分子量は次のとおりである。

50 ステルのHDT、BM及びIZ測定用の試験片は、重合

で得られた共重合ポリエステルをバトラーデザインズ社製の超小型精密射出成形機を用いて調製した。成形の際のシリンダー温度は融点より20℃高い温度とし、金型温度は90℃とした。

#### 【0026】実施例1

PET 4モル(768g)及びPHB 6モル(828g)を攪拌翼のついた重合缶に仕込み、これに触媒としてTCA  $1.50 \times 10^{-6}$ モル(0.0354g)を添加した。反応系を減圧して原料を十分乾燥した後、窒素ガスを微量流しながら220~230℃に昇温し、その温度を保ちながら1.5時間アシドリシス反応を行った。その後、系内温度を140℃に下げた後、無水酢酸 7.8モル(796g)を加えてアセチル化反応を1時間行った。最後に、反応系の温度を1時間かけて270℃まで昇温後、1トル以下に減圧し、3時間重縮合反応を行い、共重合ポリエステルを得た。なお、PHB中のアルカリ金属の含有量は、25ppm(ナトリウム19ppm、カリウム6ppm)であり、TCAの添加量を  $1 \times 6 \times 25 \times 10^{-6}$ モルとした。

#### 【0027】実施例2~4

表1に示したようにTCAの添加量を変更した他は実施例1と同様にして重縮合反応を行い、共重合ポリエステルを得た。

#### 【0028】実施例5~6

表1に示したようにアルカリ金属含有量の異なるPHBを用い、TCAの量を変更した他は実施例1と同様にして重縮合反応を行い、共重合ポリエステルを得た。

#### 【0029】実施例7

PET 2モル(384g)及びPHB 8モル(1104g)を攪拌翼のついた重合缶に仕込み、これに触媒としてTCAを  $288 \times 10^{-6}$ モル(0.0680g)を添加した。反応系を減圧して原料を十分乾燥した後、窒素ガスを微量流しながら220~230℃に昇温し、その温度を保ちながら1.5時間アシドリシス反応を行った。その後、系内温度を140℃に下げた後、無水酢酸10.4モル(1061g)を加えてアセチル化反応を1時間行った。最後に、反応系の温度を3時間かけて270℃まで昇温後、1トル以下に減圧し、270℃で2時間、300℃で3時間重縮合反応を行い、共重合ポリエステルを得た。なお、PHB中のアルカリ金属の含有量は、36ppm(ナトリウム22ppm、カリウム14ppm)であり、TCAの添加量を  $1 \times 8 \times 36 \times 10^{-6}$ モルとした。

#### 【0030】実施例8

表2に示したようにTCAの添加量を変更した他は実施例7と同様にして重縮合反応を行い、共重合ポリエステルを得た。

#### 【0031】実施例9

表2に示したようにアルカリ金属含有量の異なるPHBを用い、TCAの添加量を変更した他は実施例7と同様にして重縮合反応を行い、共重合ポリエステルを得た。

#### 【0032】実施例10

PET 2モル(384g)及び6H2B 8モル(1505g)を攪拌翼のついた重合缶に仕込み、これに触媒としてTCA  $232 \times 10^{-6}$ モル(0.0548g)を添加した。反応系を減圧して原料を十分乾燥した後、窒素ガスを微量流しながら220~230℃に昇温し、その温度を保ちながら1.5時間アシドリシス反応を行った。その後、系内温度を140℃に下げた後、無水酢酸10.4モル(1061g)を加えてアセチル化反応を1時間行った。最後に、反応系の温度を3時間かけて270℃まで昇温後、1トル以下に減圧し、270℃で2時間、320℃で1時間重縮合反応を行い、共重合ポリエステルを得た。なお、6H2B中のアルカリ金属の含有量は、29ppm(ナトリウム20ppm、カリウム9ppm)であり、TCAの添加量を  $1 \times 8 \times 29 \times 10^{-6}$ モルとした。

#### 【0033】実施例11

表2に示したようにアルカリ金属含有量の異なるPHBを用い、TCAの代わりにPAを触媒として表2に示した量で用いた他は実施例7と同様にして重縮合反応を行い、共重合ポリエステルを得た。

#### 【0034】比較例1

触媒を用いなかった他は実施例5と同様にして重縮合反応を行い、共重合ポリエステルを得た。

#### 【0035】比較例2

触媒としてZ Aを用いた他は実施例5と同様にして重縮合反応を行い、共重合ポリエステルを得た。

#### 【0036】比較例3

触媒を用いなかった他は実施例11と同様にして重縮合反応を行い、共重合ポリエステルを得た。

#### 【0037】比較例4

触媒としてZ Aを用いた他は実施例11と同様にして重縮合反応を行い、共重合ポリエステルを得た。

【0038】以上の実施例及び比較例で得られた共重合ポリエステルの特性値等を表1~表3に示す。なお、実施例では、いずれも重縮合反応の暴走による系内内容物の吹き上がり等は発生せず、順調に攪拌トルクが上昇したが、比較例では、重縮合反応が順調に進まず、いずれも対応する実施例に比べて攪拌トルクの上昇が少なかった。

#### 【0039】

【表1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
原料 (wt%)						
PET	4	←	←	←	←	←
PHB	6	←	←	←	←	←
7%の金属含有量 (ppm)						
ナトリウム	19	←	←	←	44	←
カリウム	8	←	←	←	189	←
合 計	25	←	←	←	233	←
触媒 (10 <sup>-3</sup> wt%)						
TCA	150	15	1.5	750	69.9	2796
特性値						
T <sub>m</sub> (°C)	205	204	203	207	209	207
η (dl/g)	580	560	490	610	600	590
HDT (°C)	62	62	62	62	62	63
BM (kg/cm <sup>2</sup> )	94,000	94,000	92,000	92,000	95,000	94,000
IZ (kg·cm/cm)	33	32	31	31	36	34

【0040】

【表2】

	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11
原料 (wt%)					
PET	2	←	←	←	←
PHB	8	←	←	←	8
BH2B	—	—	—	8	—
7%の金属含有量 (ppm)					
ナトリウム	22	←	39	20	51
カリウム	14	←	289	9	311
合 計	36	←	328	29	362
触媒 (10 <sup>-3</sup> wt%)					
TCA	288	28.8	7872	282	—
PA	—	—	—	—	2896
特性値					
T <sub>m</sub> (°C)	277	280	278	304	278
η (dl/g)	760	800	750	860	780
HDT (°C)	163	164	165	193	165
BM (kg/cm <sup>2</sup> )	115,000	110,000	115,000	130,000	120,000
IZ (kg·cm/cm)	29	30	32	25	31

【0041】

【表3】

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
原料 (wt%)				
PET	4	←	←	←
PHB	6	←	←	←
7価的金属含有量 (ppm)				
ナトリウム	44	←	51	←
カリウム	189	←	311	←
合 計	233	←	362	←
触媒 (10 <sup>-3</sup> wt%)				
なし	なし	—	なし	—
Z A	—	2896	—	2896
特性値				
T <sub>m</sub> (°C)	198	200	259	272
η (dl/g)	430	510	690	710
HDT (°C)	60	62	156	159
BM (kg/cm <sup>2</sup> )	90,000	93,000	100,000	105,000
IZ (kg-cm/cm)	30	31	24	26

## 【0042】

【発明の効果】本発明によれば、ポリエステルと芳香族ヒドロキシカルボン酸とを原料として、高品質で、耐熱性及び機械的特性に優れた液晶性共重合ポリエステルを安価に安定して製造することができる。